

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-186514

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

B41M 3/12

B44C 1/17

(21)Application number : 05-345856

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor : IKEMOTO SEISHI
MATANO TAKASHI

(54) TRANSFER SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a transfer sheet prevented from the generation of peeling or a crack and enhanced in durability by forming a release layer from an ionizing radiation curable resin having high hardness and suppressing the concn. of strain to the ionizing radiation curable resin release layer by a stress relaxing layer.

CONSTITUTION: An ionizing radiation curable resin release layer 3, a stress relaxing layer 4, if necessary, a pattern layer 5 and an adhesive layer 6 are successively provided to a substrate sheet 2 to obtain a transfer sheet wherein the thickness of the ionizing radiation curable resin release layer 3 is 1/2 or less that of the stress relaxing layer 4 and the sum thickness of the ionizing radiation curable resin release layer 3 and the stress relaxing layer 4 is 4 μ m or less and the elongation at break of the stress relaxing layer 4 is 1.5 times or more the ionizing radiation curable resin release layer 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3440339

[Date of registration]

20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-186514

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 3/12				
B 4 4 C 1/17		L 7361-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-345856

(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 池本 精志
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 俣野 剛史
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

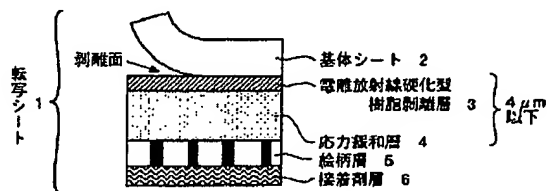
(74) 代理人 弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 転写シート

(57) 【要約】

【目的】 高硬度の電離放射線硬化型樹脂を剥離層とし、付設した応力緩和層により歪みが電離放射線硬化型樹脂剥離層に集中することを抑制して、剥離やクラック等の発生を防止した、耐久性の高い転写シートを提供する。

【構成】 基体シート2に、転写層として、順次、電離放射線硬化型樹脂剥離層3、応力緩和層4、必要に応じて、絵柄層5、接着剤層6を設け、電離放射線硬化型樹脂剥離層3の厚みが応力緩和層4の厚みの2分の1以下で、且つ電離放射線硬化型樹脂剥離層3と応力緩和層4の厚みの和が4 μ m以下であり、応力緩和層4の破断時伸度が電離放射線硬化型樹脂剥離層3の1.5倍以上である転写シート。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体シートに、転写層として、順次、電離放射線硬化型樹脂剥離層、応力緩和層を必須とし、更に必要に応じ、絵柄層、または、接着剤層のいずれか一層以上を設けてなる転写シートにおいて、電離放射線硬化型樹脂剥離層の厚みが応力緩和層の厚みの2分の1以下であり、且つ電離放射線硬化型樹脂剥離層と応力緩和層の厚みの和が4 μ m以下であることを特徴とする転写シート。

【請求項2】 該応力緩和層は電離放射線硬化型樹脂剥離層に比べ、破断時伸度が1.5倍以上大きいことを特徴とする請求項1記載の転写シート。

【請求項3】 該応力緩和層が熱硬化型樹脂、または、電離放射線硬化型樹脂であることを特徴とする請求項2記載の転写シート。

【請求項4】 該基体シートと電離放射線硬化型樹脂剥離層の間に、離型層を設けたことを特徴とする請求項1、請求項2、および、請求項3記載の転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、家電機器、および、家具・建築用内装材等の表面化粧に使用されるハードコート（硬質塗膜）転写シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、かかる転写シートにおいて、電離放射線硬化型樹脂剥離層と絵柄層、接着剤層等の密着性向上を目的として、電離放射線硬化型樹脂剥離層の2分の1乃至10分の1程度のプライマー層を塗布することが行われていた。このような加工を行った場合、一般的に、電離放射線硬化型樹脂剥離層とプライマー層の厚みは、それぞれ、3～10 μ m、0.5～2 μ mであり、全体の厚みは3.5～12 μ mであった。

【0003】上記のような転写シートを使用し、射出成形同時転写法、熱転写法、または、圧着転写法等により成形品の表面に転写を行った際に、成形品の残留歪み、熱収縮、応力収縮、クリープ現象等による収縮、変形量が電離放射線硬化型樹脂剥離層の収縮、変形量に比して著しく大きい場合、剥離層と接着剤層、または、絵柄層との界面の応力集中により、層間の密着力が低下する。また、電離放射線硬化型樹脂剥離層の架橋密度を極度に上昇させた場合には、硬化収縮のために剥離層中、および、剥離層と接着剤層等との界面の応力集中により、転写前段階で既に層間の密着不良が発生することがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような密着不良の原因は、いずれの場合も、歪みや応力が電離放射線硬化型樹脂剥離層に集中するため、特に、電離放射線硬化型樹脂剥離層の厚みを3 μ m以上とした時、および、電離放射線硬化型樹脂剥離層の硬度を鉛筆硬度3H以上とし

た時に著しく発生するという問題点が明らかとなった。

【0005】転写後の電離放射線硬化型樹脂剥離層の耐摩擦性、耐候性等の品質をさらに向上させるために、電離放射線硬化型樹脂剥離層の硬度を鉛筆硬度3H以上の高硬度に高めようとする、上記密着不良の発生に加えて、射出成形同時転写を行う場合や、転写後に折曲げ加工・絞り加工等の後加工を行った時に、電離放射線硬化型樹脂剥離層の表面にクラックが入る不良も発生し、工程不良発生率が高くなるという問題点もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題点に鑑み研究試作を繰り返した結果、電離放射線硬化型樹脂剥離層に応力緩和層を付設すること、および、応力緩和層の厚みを電離放射線硬化型樹脂剥離層の厚みの2倍以上とし、且つ、全体の厚みを4 μ m以下にすることにより、上記問題点が解決できることを見出してなされたものである。

【0007】本発明に係る転写シートは、基体シート上に電離放射線硬化型樹脂剥離層、応力緩和層を必須とし、更に必要に応じ、絵柄層、または、接着剤層のいずれか一層以上を積層させた構成であり、また、必要に応じて基体シートと電離放射線硬化型樹脂剥離層の間に離型層を設けてもよい。なお、ここで、剥離層とは、転写時に被転写体の方に転移し、転写後は被転写体の表面保護層となるものをいう。一方、離型層とは、転写時に基体シート側と一体となって剥離除去されるものをいう。

【0008】基体シートの材料は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル等のビニル樹脂フィルムその他、上質紙等にポリオレフィン、シリコン樹脂等の離型性樹脂を塗布した塗工紙等が使用され、厚さは10 μ m～200 μ m程度のものが使用できる。また、必要に応じて、前記樹脂フィルム上に、さらに、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン等を用いて離型層を形成してもよい。

【0009】更に、転写後の剥離層表面に所望の艶消しや凹凸模様を賦与したい場合は、該基材シート、または、離型層の表面に所望の凹凸と同形状逆凹凸の凹凸模様を形成してもよい。かかる凹凸模様としては、艶消し（マツト）、ヘアライン、木目導管、万線状溝、等がある。

【0010】電離放射線硬化型樹脂剥離層は、好ましくは、鉛筆硬度で3H以上のものとする。鉛筆硬度試験は、JIS-K-5401、6.14「鉛筆引っかき試験」に準じて行い、電離放射線硬化型樹脂を銅板上に2 μ mの厚さに塗布して硬化させ、荷重500gの条件で測定する。

【0011】電離放射線硬化型樹脂素材は、汎用のものが使用できる。例えば、1分子中に（メタ）アクリロイ

ル基、(メタ)アクリロイルオキシ基(ここで、(メタ)アクリロイルという表記は、アクリロイルまたはメタアクリロイルを意味し、以下についても同様である。)等の重合性不飽和結合、エポキシ基、チオール基等の重合性基を2個以上有する単量体、プレポリマー、または、両者の混合体を主成分とすることができる。

【0012】上記単量体、プレポリマー等の例としては、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類、不飽和ポリエステル類、チオール類、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。また、単量体の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のアクリレート単量体等がある。

【0013】さらに、架橋密度の調整のために、分子中に重合性不飽和結合1個を含む単量体、非重合性高分子、例えば、アクリル樹脂、セルロース系樹脂等を添加してもよい。また、必要に応じて、蠟、ポリエチレンワックス等のワックス類、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、ポリカーボネートビーズ等の樹脂ビーズの様な体質顔料、および、染料、着色顔料等を添加してもよい。

【0014】電離放射線としては、可視光線、紫外線、X線等の電磁波、または、電子線等の粒子線が用いられ、可視光線、または、紫外線で硬化させる場合には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、チオキサントン等の公知の光重合開始剤を添加する。

【0015】応力緩和層は、電離放射線硬化型樹脂剥離層に発生する歪みを吸収緩和する作用をなすもので、破断時伸度が電離放射線硬化型樹脂剥離層の1.5倍以上あり、層の厚みが2倍以上であることが必要である。

【0016】応力緩和層の素材として、好ましくは、アクリル樹脂((メタ)アクリル酸アルキルエステルの単独、または、共重合体)、ポリスチレン、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂、ウレタンエラストマー、合成ゴム等のゴム類が使用できる。勿論、破断時伸度が剥離層に用いる電離放射線硬化型樹脂の1.5倍以上あるものであれば、前記の電離放射線硬化型樹脂、或いは、ポリウレタン、不飽和ポリエステル等の熱硬化型樹脂でもよい。

【0017】応力緩和層の厚みが電離放射線硬化型樹脂剥離層の2倍未満の場合には、電離放射線硬化型樹脂剥離層の歪みを十分に吸収緩和することができず、成形品への電離放射線硬化型樹脂剥離層の密着不良や、射出成形同時転写、および、転写後の絞り加工等で電離放射線硬化型樹脂剥離層にクラックが発生する頻度が増加するという知見が得られた。また、剥離層と応力緩和層との総厚が4 μ mを超える場合は、層全体の可撓性が低下し、転写シート変形時の歪みや応力が厚み方向に増加するため、やはりクラックの発生や層間密着力が不十分と

なる現象が見られた。

【0018】応力緩和層の素材が、熱硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂等であってもよく、その場合には、汎用の熱可塑性樹脂を用いた場合に比して鉛筆硬度をさらに高めることができる。応力緩和層には、必要に応じ、界面活性剤、銀、ニッケル等の金属粉末、または、箔片、黒鉛(グラフアイト)の粉末、または、箔片等の帯電防止剤を添加してもよい。この様にすると、転写時、または、転写後の帯電による塵埃付着や火花放電等を防止できて好ましい。

【0019】接着剤層は、転写層を被転写体に転移、接着させるための層で、感熱接着剤、粘着剤、溶剤活性型接着剤、電離放射線硬化性接着剤等の中から用途に応じて選定する。なお、絵柄層、剥離層等、接着剤層以外の転写層自身が充分な接着性を有する時は接着剤層を省略することもできる。

【0020】感熱接着剤は加熱によって接着性が発現するものであり、通常、熱可塑性樹脂、アイオノマー等が用いられる。樹脂としては、例えば、硝酸セルロース、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン等のスチレン樹脂またはスチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等のアクリル樹脂またはメタクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニル重合体、ロジン、ロジン変成マレイン酸樹脂等のロジンエステル樹脂、ポリイソブレンゴム、スチレンブタジエンゴム等の天然、または、合成ゴム類、および、各種アイオノマー等が使用される。

【0021】粘着剤としては、従来公知の粘着テープやシール類に使用されている粘着剤がいずれも使用でき、例えば、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム等のゴム系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂等の1種または2種以上の混合体を主成分とした任意の樹脂系に、適当な粘着賦与剤、例えば、ロジン、ダンマル、重合ロジン、部分水添ロジン、エステルロジン、ポリテルペン系樹脂、テルペン変性体、石油系樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、クマロン-インデン系樹脂等を適当量添加したものであり、更に必要に応じて、軟化剤、充填剤、老化防止剤、架橋剤等を添加する。

【0022】

【作用】本発明による転写シートは、剥離層に高硬度の電離放射線硬化型樹脂を使用しても、応力緩和層を設けることによって電離放射線硬化型樹脂剥離層に硬化時、または、転写時の歪みが集中しない設計となっており、真空プレス同時転写、射出成形同時転写等の方法により被転写材に成形同時転写を行った場合、また、転写後に

折曲げ加工、絞り加工等の成形加工を行っても、密着不良やクラックが発生しないという利点を有している。本発明による転写シートを使用すれば、表面硬度が高く美麗なハードコート転写成形品を得ることができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明する。

（実施例1）基体シート2（東レ製、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、T-60（#25））に、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートと3官能ウレタンアクリレートブレポリマーを主成分とする電離放射線硬化型樹脂を1μm塗布して電離放射線硬化型樹脂剥離層3を形成し、一旦、溶剤を乾燥し表面を非粘着状態とし、その上に積層してジベンタエリスリトールヘキサアクリレートと熱可塑性ポリメチルメタアクリレート樹脂を主成分とする電離放射線硬化型樹脂を2μm塗布して応力緩和層4を形成した。塗布終了後、電子線を175KV・5Mradの条件で照射して硬化させ、グラビア印刷法により絵柄層5を設けて乾燥させた後、アクリル系熱可塑性樹脂（昭和インク工業所製、HS-32）を1μm塗布して感熱接着剤層6を形成し、転写シート1を得た。

【0024】（実施例2）基体シート2（東レ製、T-60（#25））に、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートと3官能ウレタンアクリレートブレポリマーを主成分とする実施例1と同様の電離放射線硬化型樹脂を1μm塗布して電離放射線硬化型樹脂剥離層3を形成*

*し、それに積層して熱可塑性アクリル系樹脂（ザ・インクテック製、EBプライマー）を2μm塗布して応力緩和層4を形成した。さらに、この上にグラビア印刷法により絵柄層5を設けて乾燥させた後、アクリル系熱可塑性樹脂（昭和インク工業所製、HS-32）を塗布して感熱接着剤層6を形成し、実施例2を作製した。

【0025】（比較例）基体シート2（東レ製、T-60（#25））に、実施例1と同じ、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートと3官能ウレタンアクリレートブレポリマーを主成分とする電離放射線硬化型樹脂を10μm塗布して電離放射線硬化型樹脂剥離層3を形成した後、プライマー層として熱可塑性アクリル樹脂（ザ・インクテック製）を4μm塗布した。これに、電子線を照射して硬化させ、グラビア印刷法により絵柄層5を設けて乾燥させた後、接着剤としてアクリル系熱可塑性樹脂（昭和インク工業所製、HS-32）を塗布して感熱接着剤層6を形成し、比較例を作製した。

【0026】物性評価として、アクリル樹脂板に、実施例1、2、および、比較例を同条件で転写後に、同条件で2Rの絞り成型加工を行った成形物の外観検査、成形物表面の鉛筆硬度試験、および、#0000のスチールウール10往復耐摩擦性試験を実施した。その結果は下表の通りで、実施例1が最良であることが確認された。なお、表中において、○印は良好であること、△印はやや劣ることを示している。

【0027】

【表1】

試験項目	実施例1	実施例2	比較例
成形後の外観	クラックなし	同 右	R部微小クラック
鉛筆硬度	3H~4H	3H	4H
スチールウール耐摩擦性	○	○~△	○

【0028】

【発明の効果】成形品の表面を保護装飾するための転写シートには、美しい外観、十分な硬度と耐摩擦性が必要とされる。本発明による転写シートは、剥離層に高硬度の電離放射線硬化型樹脂を使用している、剥離層の硬化収縮、成形品の残留歪み、熱収縮等による変形収縮や転写後の成型加工等によって生ずる歪みを、応力緩和層が吸収緩和することによって、電離放射線硬化型樹脂剥

離層に集中することを防止する効果を顕著に示し、ハードコート転写シートとして優れた特性を持っていることが確認された。そして、本発明による転写シートを使用した成形品では、製造時の密着不良・クラック・摩擦傷等の発生が少なく、且つ、使用に際しても、長期間美しい外観を保持し、高い耐久性を発揮することが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例1の断面を模式的に示した図である。

【図2】図2は、本発明の実施例1において、更に、基体シートと電離放射線硬化樹脂剥離層との間に、離型層を設けたものの断面を模式的に示した図である。

【符号の説明】

1・・・転写シート

* 2・・・基体シート

3・・・電離放射線硬化型樹脂剥離層

4・・・応力緩和層

5・・・絵柄層

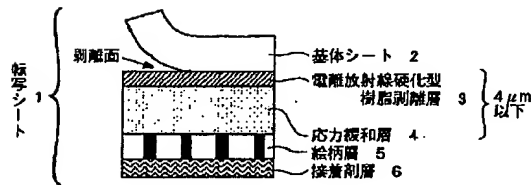
6・・・接着剤層

7・・・離型層

* 【表1】

試験項目	実施例1	実施例2	比較例
成形後の外観	クラックなし	同 右	R部微少クラック
鉛筆硬度	3H~4H	3H	4H
スチールウール耐摩擦性	○	○~△	○

【図1】



【図2】

